

NOV 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 04 FEB 2004	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月13日
Date of Application:

出願番号 特願2002-362757
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-362757]

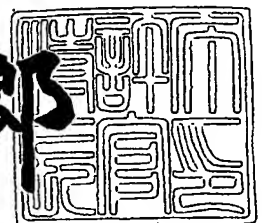
出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-305452!

【書類名】 特許願

【整理番号】 1024736

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内

【氏名】 小林 光明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内

【氏名】 鳥海 尚之

【特許出願人】

【識別番号】 599056437

【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂と、可塑剤と、親水性シリカ粒子を含み、前記親水性シリカ粒子の量が、前記脂肪族ポリエステル樹脂及び前記可塑剤の合計 100 質量部に対して 10～100 質量部であることを特徴とする、脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 前記脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸である、請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 前記可塑剤がグリコール誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、アゼライン酸誘導体、セバシン酸誘導体、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体、トリメット酸誘導体、クエン酸誘導体、脂肪酸誘導体、スルホン酸誘導体、リン酸誘導体、パラフィン誘導体、ジフェニル誘導体、エポキシ誘導体、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項 1 又は 2 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 前記可塑剤が前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 2.0～50 質量部含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項 5】 前記親水性シリカ粒子が、平均一次粒径 5 nm～30 μ m の親水性非晶質シリカ粒子である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた柔軟性と高い耐熱性を有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックは化学的にきわめて安定な化合物であり、耐久性が高く、多くの

分野において利用されている。その反面、このプラスチックは安定であるがため、効用を果たした後の廃棄には多くの問題を伴う。すなわち、それは、廃棄プラスチックを埋め立てや焼却によって処分することによる社会問題である。埋め立てにより処分された廃棄プラスチックは長期にわたって分解せず、次々に埋め立て地が必要となる。また廃棄プラスチックは焼却処分により高温を発生するため焼却炉を傷める原因となる。さらに、廃棄プラスチックは有害物質の発生源にもなることがある。

【0003】

そこで、これらの問題を解決するために、土中や水中において微生物等によって水と二酸化炭素に分解する生分解性樹脂が注目されている。なかでも、脂肪族ポリエステル樹脂は、水の存在下で、容易に加水分解する特性により、汎用樹脂として使用する場合には、廃棄後に環境を汚染することなく分解するために環境に負荷をほとんど与えない。また、脂肪族ポリエステル樹脂は、医療用材料として生体内に留置する場合にも、目的達成後に生体内で上記のように分解して吸収されるために生体にほとんど影響を与えない生分解性樹脂である。

【0004】

しかしながら、脂肪族ポリエステル樹脂は一般に常温において硬く、脆く、可撓性に欠ける特性のために、フィルム、フィラメント又は成形物等に加工した場合には問題があった。また、脂肪族ポリエステル樹脂はガラス転移点もしくは融点が100℃近傍もしくはそれ以下にあり、ガラス転移点もしくは融点以上で急激に弾性率が低下し、そのガラス転移点もしくは融点が耐熱性の上限温度であるため、熱湯又は電子レンジで使用するができず、用途が限定されていた。

【0005】

そこで、従来、脂肪族ポリエステル樹脂の一種であるポリ乳酸に柔軟性を付与するため、ポリ乳酸を他の脂肪族ポリエステル樹脂との共重合体とするか、又はポリ乳酸と前記共重合体との混合物を用いることが提案されている。例えば、ポリ乳酸にポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等の脂肪族二価アルコールを添加することにより柔軟性を付与することが開示されている（特許文献1参照）。

【0006】

また、脂肪族ポリエステル樹脂とポリアルキレングリコールとの混合物に無機添加剤としてのシリカと脂肪族カルボン酸アミドを添加することにより柔軟性を付与することが開示されている（特許文献2参照）

【0007】

【特許文献1】

ヨーロッパ公開特許公報0515203号（第2頁）

【特許文献2】

特開平10-81815号公報（第3～4頁）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、脂肪族ポリエステル樹脂の一種であるポリ乳酸は常温では、弾性率が 10^9 Paを越えた硬いものであり、また 100°C 以上では弾性率が急激に低下し、 10^6 以下となり耐熱性に問題がある。従って、軟質の成形物を得るためには、上記の特許文献に記載されているように、可塑剤を数%～数十%程度添加する、あるいは乳酸以外の成分の分率を数十%程度多めに共重合し共重合体としてガラス転移温度を下げる、あるいは使用する温度域において柔らかい（弾性率が 10^9 Pa以下）軟質樹脂をブレンドする、あるいはこれらの手段を併用するといった方法をとる必要がある。しかしながら、これらの従来の手段では、ポリ乳酸に柔軟性を付与することはできるものの、耐熱性を付与するという目的のためには不十分であった。

【0009】

また、形状の変化である流動を起こさないようにするには、結晶化させることにより結晶を架橋点として働かせる方法がある。しかし、ポリ乳酸は結晶化速度が低いため、賦形のために融点以上で溶融させた後、結晶化できる温度に長時間おく必要があり、成形に時間がかかるという難点がある。このため、汎用樹脂の成形サイクル程度の時間では結晶化が進んだ成形物を得ることができない。すなわち、従来の技術では、乳酸系ポリマー樹脂から、柔らかさと耐熱性を併せ持ったフィルム、シート、フィラメント、容器等の成形加工品を得ることは困難であ

った。

【0010】

本発明は、従来の技術では、ポリ乳酸のような柔軟性と耐熱性と成形性を同時に発現させることが困難な脂肪族ポリエステル樹脂に、柔軟性と耐熱性と成形性を同時に発現させることを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明によれば、脂肪族ポリエステル樹脂と、可塑剤と、親水性シリカ粒子を含み、前記親水性シリカ粒子の量が、前記脂肪族ポリエステル樹脂及び前記可塑剤の合計100質量部に対して10～100質量部であることを特徴とする、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【0012】

脂肪族ポリエステル樹脂に脂肪族多価アルコール等の可塑剤を添加することにより柔軟性が付与され、一方親水性シリカ粒子を添加することにより、このシリカ粒子が可塑剤と水素結合を形成し、脂肪族ポリエステル樹脂の耐熱性を向上させることができる。さらに、本発明の樹脂族ポリエステル樹脂組成物を用いることにより、厚みや形状を問わず、様々な成形体を成形することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂と、可塑剤と、親水性シリカ粒子を含む。本発明において脂肪族ポリエステル樹脂は、以下の脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ポリエステル樹脂及びそれらの混合物を包含する。

【0014】

具体的には、(1) 例えば、ポリ乳酸、ポリヒドロキシカプロン酸等のホモポリマー及び乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー等の脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸、(2) 乳酸単位、脂肪族多価カルボン酸単位および脂肪族多価アルコール単位からなる脂肪族ポリエステル樹脂、(3) 乳酸単位および多官能多糖類を含む脂肪族ポリエステル樹脂、(4) ポリブチレンサクシネー

ト等の脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールの脂肪族ポリエステル樹脂、及び、(5) 上記脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ポリエステル樹脂の混合物等が挙げられる。脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸及び脂肪族ポリエステル樹脂がコポリマーである場合、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体を包含する。また、混合物の概念には、ポリマーブレンド、ポリマーアロイの概念を包含する。

【0015】

本発明においてポリ乳酸は、構成単位がL-乳酸のみからなるポリ(L-乳酸)、D-乳酸のみからなるポリ(D-乳酸)、およびL-乳酸単位とD-乳酸単位とが種々の割合で存在するポリ(DL-乳酸)のいずれもが使用できる。脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸を構成する乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらの脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、単独でホモポリマーとして、またそれらを混合したり、乳酸と混合してコポリマーとして用いられる。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸、またはDL-乳酸を直接脱水重縮合する方法により製造することができる。また、乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合する方法によっても製造することができる。開環重合は、高級アルコール、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基を有する化合物の存在下で行ってもよい。乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸コポリマーは、乳酸と上記ヒドロキシカルボン酸を脱水重縮合する方法により製造することができる。また、乳酸の環状2量体であるラクチドと上記脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状体を開環共重合する方法によっても製造することができる。何れの方法によって製造されたものでもよい。

【0017】

乳酸単位、脂肪族多価カルボン酸単位及び脂肪族多価アルコール単位を含む脂肪族ポリエステル樹脂または脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールの脂肪族ポリエステル樹脂の製造に用いる脂肪族多価カルボン酸としては、例えば、

シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等及びこれらの無水物が挙げられる。これらは、酸無水物であっても、酸無水物との混合物であってもよい。

【0018】

また、脂肪族多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0019】

乳酸単位、脂肪族多価カルボン酸単位及び脂肪族多価アルコール単位からなる脂肪族ポリエステル樹脂は、上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールと、ポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー等を反応する方法や上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールと、乳酸を反応する方法により製造できる。また、上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールと乳酸の環状2量体であるラクチドや上記ヒドロキシカルボン酸の環状エステル類等を反応する方法によっても製造することができる。何れの方法によって製造されたものでもよい。また、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールの脂肪族ポリエステル樹脂は、上記脂肪族多価カルボン酸及び上記脂肪族多価アルコールを反応する方法により製造できる。

【0020】

乳酸単位及び多官能多糖類を含む脂肪族ポリエステル樹脂の製造に用いる多官能多糖類としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース、セロハン、ビスコースレーヨン、キュプラ等の再生セルロース、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン等及びこれらの混合物及びこれらの誘導体が

挙げられる。これらの内で特に酢酸セルロース、エチルセルロースが好ましい。

【0021】

乳酸単位及び多官能多糖類を含む脂肪族ポリエステル樹脂は、上記多官能多糖類と乳酸またはポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー等を反応する方法により製造することができ、また、上記多官能多糖類と乳酸の環状2量体であるラクチドや上記ヒドロキシカルボン酸の環状エステル類等を反応する方法によっても製造することができるが、いずれの方法によって製造されたものでもよい。

【0022】

本発明の組成物には、上記の種々の脂肪族ポリエステル樹脂が用いられるが、特にポリ乳酸、ポリブチレンスクシネート、ポリヒドロキシカプロン酸等のホモポリマー、及び乳酸と乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー（透明性が要求される場合、乳酸成分が質量比で50%以上含むものが好ましい）、乳酸と脂肪族多価カルボン酸及び脂肪族多価アルコールからなる脂肪族ポリエステル樹脂（透明性が要求される場合、乳酸成分が質量比で50%以上含むものが好ましい）等の乳酸成分を含むものが好適に用いられる。特に、ポリ乳酸のように結晶化速度の遅い脂肪族ポリエステル樹脂に好適である。

【0023】

本発明において用いる脂肪族ポリエステル樹脂の分子量は、容器、フィルム、シート、板等の成形物に成形した場合、実質的に十分な機械物性を示すものであれば、特に制限されない。分子量が低いと得られる成形物の強度が低下し、分解速度が速くなる。逆に高いと加工性が低下し、成形が困難となる。かかる点を考慮すると、本発明に使用する脂肪族ポリエステル樹脂の分子量は、重量平均分子量として、10,000～5,000,000であり、30,000～3,000,000が好ましく、50,000～2,000,000がより好ましく、70,000～1,000,000がさらに好ましく、90,000～500,000が最も好ましい。

【0024】

本発明の明細書における「可塑剤」の語の概念は、樹脂に添加することにより

樹脂の弾性率を下げる効果のある化合物すべてを指しており、その化合物に関して、形態が気体か液体か固体であるとの区別、あるいは有機化合物か無機化合物かといった区別に制限されない。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物に用いられる可塑剤は、水酸基、エーテル基、エステル基、カルボキシル基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン等で置換又は付加された、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、アゼライン酸誘導体、セバシン酸誘導体、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、クエン酸誘導体、脂肪酸誘導体、スルホン酸誘導体、リン酸誘導体、グリコール誘導体、グリセリン誘導体、パラフィン誘導体、ジフェニル誘導体、エポキシ誘導体及びポリエステル、ポリエーテル、ポリグリセリン等のポリマーから選ばれる少なくとも一つである。

【0025】

フタル酸誘導体としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ブチルイソデシルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ジー（2-エチルヘキシル）フタレート、ジー n -オクチルフタレート、ジー2-オクチルフタレート、ブチルココナットアルキルフタレート、椰子油の高圧還元による高級アルコールのフタレート、高級アルコールのフタレート、混合アルコールフタレート、直鎖アルコールフタレート、ジラウリルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、オクチルデシルフタレート、 n -オクチル、 n -デシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、エチルヘキシルデシルフタレート、ジノニルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジアリルフタレート、アルキルアリルフタレート、アルキルアリル変性フタレート、アルキル脂肪酸フタレート、 n -アルキル脂肪酸フタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジブトキシエチルフタレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、変性フタレート等が好適に用いられる。

【0026】

アジピン酸誘導体としては、ジー n -ブチルアジペート、ジイソブチルアジペ

ート、ジー（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジカプリルアジペート、ベンジル-*n*-ブチルアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ジブトキシエチルアジペート、ベンジルオクチルアジペート等が、アゼライン酸誘導体としては、ジー2（-エチルヘキシル）アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジー2-エチルヘキシル-4-チオアゼレート、ジー-*n*-ヘキシルアゼレート、ジイソブチルアゼレート等が、セバシン酸誘導体としてはより具体的にはジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルバケート、ジー（2-エチルヘキシル）セバケート、ジイソオクチルセバケート等が好適に用いられる。

【0027】

マレイン酸誘導体としては、ジー-*n*-ブチルマレート、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジー（2-エチルヘキシル）マレート、ジノニルマレート等が、フマル酸誘導体としては、ジブチルフマレート、ジー（2-エチルヘキシル）フマレート等が好適に用いられる。

【0028】

トリメリット酸誘導体としては、トリー（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、*n*-オクチル、*n*-デシルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、ジイソオクチルモノイソデシルトリメリテート等が好適に用いられる。

【0029】

クエン酸誘導体としては、トリエチルシトレート、トリー-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリー-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリー-*n*-オクチル、*n*-デシルシトレート、アセチルトリー（2-エチルヘキシル）シトレート等が好適に用いられる。

【0030】

脂肪酸誘導体としては、メチルオレート、ブチルオレート、メトキシエチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート、グリセリルモノオレート、ジエチレングリコールモノオレート、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシ

ノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレート、グリセリルトリー（アセチルリシノレート）、アルキルアセチルリシノレート、*n*-ブチルステアレート、グリセリルモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレート、安定化ペンタクロロメチルステアレート、塩素化メチルステアレート、塩素化アルキルステアレート、ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレングリコールジペラルゴネート、トリエチレングリコールジペラルゴネート、ブチルセロソルブペラルゴネート、クロロヒドリンメチルエーテル構造を含む直鎖脂肪酸エステル等が好適に用いられる。

【0031】

スルホン酸誘導体としては、ベンゼンスルホンブチルアミド、*o*-トルエンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、*N*-エチル-*p*-トルエンスルホンアミド、*o*-トルエンエチルスルホンアミド、*p*-トルエンエチルスルホンアミド、*N*-シクロヘキシル-*p*-トルエンスルホンアミド、フェノール及びクレゾールのアルキルスルホン酸エステル、スルホンアミド-ホルムアミド等が好適に用いられる。

【0032】

リン酸誘導体としては、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリー（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリトリルホスフェート、トリキシリルホスフェート、最大1%以下のオルソクレゾール異性体を含むホスフェート、アルキルアリルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ジフェニルモノ-*o*-キセニルホスフェート、ジフェニルキシレニルホスフェート等が好適に用いられる。

【0033】

グリコール誘導体としては、トリエチレングリコールジ-（2-エチルブチレート）、トリエチレングリコールジ-（2-エチルヘキソエート）、ポリエチレングリコールジ-（2-エチルヘキソエート）、ジブチルメチレンビス-チオグリコレート、ポリエチレングリコール、ポリグリコールエーテル、グリセリン誘導体としては、グリセロールモノアセテート、グリセロールジアセテート、グリ

セロールトリアセテート、グリセロールトリブチレート、グリセロールトリプロピオネート、グリセロールエーテルアセテートが好適に用いられる。

【0034】

パラフィン誘導体あるいはジフェニル誘導体としては、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化トリフェニル、塩素化ポリフェニル、部分水添したトリフェニル、エポキシ誘導体としては、ブチルエポキシステアレート、エポキシモノエステル、オクチルエポキシステアレート、エポキシ化ブチルオレエート、エポキシ脂肪酸エステル、ジー（2-エチルヘキシル）4，5-エポキシシクロヘキサン-1，2-カーボキシレート、エポキシ化半乾性油、エポキシ化脂肪酸モノエステル、エポキシ化トリグリセライド、エポキシブチルステアレート、エポキシオクチルステアレート、エポキシデシルステアレート、エポキシ化大豆油、メチルエポキシヒドロステアレート、グリセリルトリー（エポキシアセトキシステアレート）、イソオクチルエポキシステアレート、エポキシ化脂肪酸、オクチルエポキシトールレート、ブチルエポキシトールレート、イソオクチルエポキシトールレート、イソオクチルエポキシステアレート、ブチルエポキシステアレート等が好適に用いられる。

【0035】

ポリマー、ポリエステル、ポリエーテル、ポリグリセリン、その他のものとしては、セバシン酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステル、アセチル化ポリエステル、アルキド樹脂、低分子量ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、不飽和脂肪酸ニトリル、ジブトキシエトキシエチルホルマール、イソブチレート、エーテルチオエーテル、ジベンジルエーテル、フェノール誘導体、ジメチルポリシロキサン等が、好適に用いられる。

【0036】

可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル樹脂の種類、可塑剤の種類により種々変えることができる。可塑剤により可塑化された脂肪族ポリエステル樹脂組成物が、脂肪族ポリエステル樹脂の融点以下で軟化し、成形可能になる量であればよく、通常、脂肪族ポリエステル樹脂100質量部に対して、2.0～50質量部である。

【0037】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物に添加される親水性シリカ粒子は、上記可塑剤と水素結合を形成することができるものであり、親水性シリカ粒子と、親水性シリカでコーティングした粒子のいずれをも意味している。親水性シリカとは、珪素に水酸基が結合した SiOH （シラノール基）を有するシリカであり、この親水性シリカとしては非晶質なものが好ましく、それらは熱分解法で作ったものであっても、沈殿法で作ったものであっても構わない。熱分解法シリカは、水素及び酸素の存在下で四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）を 1000°C で連続的に炎熱分解することにより得られる。沈殿法シリカは、アルカリ金属シリケート、好ましくはナトリウムシリケートの溶液を酸と反応させることにより得られる。具体的には、例えば、商品名「ファインシールB」（徳山曹達社製）、商品名「AEROSIL 200」（日本アエロジル社製）などを用いることができる。

【0038】

親水性シリカでコーティングした粒子としては、全面的又は部分的にシリカでコーティングされた粒子、特に全面的又は部分的にシリカでコーティングされた鉍物質粒子も含まれ、その例をあげれば、酸化チタン含有シリカビーズであって東レ(Toray)社からトレセラム(Torayceram)S-IT（商標）の名前で販売されているもの、酸化チタン含有シリカ・アルミナ微小球であって Zeelan 社から Z-Light-Sphere W1012（商標）の名前で販売されているもの、アモルファスな沈殿法合成シリカ／酸化チタン粒子（粒子径： $106 \sim 500 \mu\text{m}$ ）であって Crossfield 社から Neosil PC20S（商標）の名前で販売されているもの、シリカを二酸化チタンでコーティングしそれを多孔質シリカで覆った（シリカ／二酸化チタン／多孔質シリカ質量比＝ $85/5/10$ ）ものであって SACI-CFPA 社から ACS-0050510（商標）の名前で販売されているもの、アナターゼ型の酸化チタン粒子を水中 40% でアルミナ及びシリカ処理したものであって Rhodia Chimie CRA 社から Mirasun TIW 60（商標）の名前で販売されているもの、アナターゼ型酸化チタン粒子をシリカ／アルミナ／セリウムIV（質量比＝ $15/5/3$ ）でコーティングした 32% 水性分散体であって Rhodia Chimie CRA社から Mirasun TIW 160（商標）の名前で販売されているもの、アナターゼ型酸化チタン粒子をアル

ミナとシリカで処理（チタン／アルミナ／シリカ質量比＝34／4.3／1.7）した40％水性分散体であって Uniqema 社から Tioveil AQ-N（商標）の名前で販売されているもの、酸化チタンナノ粒子をシリカでコーティング（チタン／シリカ質量比＝66／33）した Nichimen Europe PLC から Maxlight TS-04（商標）の名前で販売されているもの、及び、酸化チタン粒子をシリカでコーティング（チタン／シリカ質量比＝80／20）した Nichimen Europe PLC から Maxlight TS-042（商標）の名前で販売されているものなどがある。

【0039】

親水性シリカ粒子の平均粒子径は、特に制限されないが、5 nm～30 μ m であることが好ましい。特に、光学的透明性が要求される場合は、5 nm～100 nm であることが好ましい親水性シリカ粒子の平均粒子径が100 nmより大きい場合、光が散乱され透明性が低下するからである。

【0040】

親水性シリカ粒子の添加量は、脂肪族ポリエステル樹脂及び可塑剤の合計100質量部に対して10～100質量部、好ましくは15～100質量部、より好ましくは15～40質量部である。親水性シリカ粒子の添加量が10質量部未満では耐熱性が不十分であり、100質量部より多いと樹脂強度が低下し、また成形性が悪くなるからである。

【0041】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、さらに、例えば、弾性率、引張強度、曲げ強度、機械強度、耐熱性、耐候性等の物性を向上させる目的で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色顔料などや少量の他の樹脂を添加することもできる。本発明に係る組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において、各種エラストマー（SBR（スチレンブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、SBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）型熱可塑性エラストマー等）、添加剤（結晶核剤、顔料、安定剤、離型剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、染料等）、フィラー類（炭酸カルシウム、クレー、カーボンブラック、耐衝撃性コア／シェル型粒子等）、顔料（酸化チタン、メタリック顔料、パール顔料等）を目的や用途に応じて適

宜使用することができる。脂肪族ポリエステル樹脂と可塑剤及び親水性シリカ、並びに他の添加剤との混合方法は、公知公用の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状で混合する方法を採用することができる。

【0042】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用い、射出成形法、押出ブロー成形法、押出延伸ブロー成形法、射出ブロー成形法、射出延伸ブロー成形法、熱成形法、圧縮成形法等によって成形体を製造することができる。また、インフレーション成形法、Tダイ成形法等によってフィルム状、シート状、板状の成形体を製造することができる。

【0043】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は常温において柔軟性を有し、薄いフィルムや繊維として使用しても結晶化度を上げるために延伸する必要がない。また、延伸する必要がないため、玄関マット等のような厚いシートでも十分耐久性の高いシートとすることができる。さらに、100℃以上の高温でも使用可能な適度な弾性率をもつ成形体を製造することができる。このため、従来文房具や包装材料等に限定されていた脂肪族ポリエステル樹脂、特にポリ乳酸を、フィルム状、成形体等、厚みや形状を問わずに、屋外や自動車、電気用途等の広範に応用することが可能になった。具体的には、上記の方法により、メカニカルファスナーや太い繊維を使用したフロアーマット、農業用フィルム、飲料や化粧品等の各種容器、食品等の包装用フィルムを形成することができる。

【0044】

【実施例】

実施例 1

重量平均分子量12万のポリ乳酸（島津製作所製LACTY9800）100質量部に対して重量平均分子量200のポリエチレングリコール30質量部を添加し、ブラベンダーミキサーを用いて150℃、30rpmにて混練した。次いで、この混合樹脂100質量部に対して親水性非晶質シリカ粒子（日本アエロジル社製の平均一次粒径が12nmであるアエロジル200）を20質量部添加し

、さらに混練した。こうして得られた組成物を 150℃でフィルム化し、弾性率を測定し、その温度依存性を調べた。なお、弾性率は、Rheometric Science Inc. 製の Rheometric RSAII を用いて張りモード、周波数 1 Hz、-50℃～130℃の温度範囲で測定した。

【0045】

実施例 2

実施例 1 において、親水性非晶質シリカ粒子の添加量を 40 質量部に変えた以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0046】

比較例 1

実施例 1 において用いたポリ乳酸単独を 150℃でフィルム化し、弾性率を測定した。

【0047】

比較例 2

実施例 1 において、ポリエチレングリコールを添加しないことを除き、実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0048】

比較例 3

実施例 1 において、親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0049】

以上の結果を図 1 に示す。図 1 に示すように、ポリ乳酸単独（比較例 1）では、50℃以下では弾性率が 10^9 Pa 以上と硬い。ポリ乳酸にポリエチレングリコールを添加すると（比較例 3）、室温（25℃）では弾性率が 1.0×10^9 Pa 以下となり、柔軟性が付与されているが、弾性率の温度依存性が高く、40℃ではもとのポリ乳酸の弾性率よりも低くなり、耐熱性に問題がある。これに対して、実施例 1 のように、ポリ乳酸及び可塑剤の合計 100 質量部に対し親水性非晶質シリカ粒子を 20 質量部添加することにより、高温での弾性率の低下を抑制することが可能になり、80℃以上であってももとのポリ乳酸と同等の弾性率

を維持している。

【0050】

実施例 3

実施例 1 において、重量平均分子量 200 のポリエチレングリコールを数平均分子量 1000 のポリエチレングリコールに変えた以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0051】

実施例 4

ポリエチレングリコールの添加量を 15 質量部に変えた以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0052】

比較例 4

実施例 3 において、親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例 3 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0053】

比較例 5

実施例 3 において、親水性非晶質シリカ粒子の添加量を 10 質量部に変えた以外は実施例 3 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0054】

比較例 6

実施例 4 において、親水性非晶質シリカ粒子の添加量を 10 質量部に変えた以外は実施例 4 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0055】

以上の結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、親水性非晶質シリカ粒子の添加量がポリ乳酸及び可塑剤の合計 100 質量部に対し 10 質量部以下では、高温での弾性率の低下を抑制することができなかった。

【0056】

実施例 5

重量平均分子量 12 万のポリ乳酸（島津製作所製 LACTY9800）100

質量部に対して重量平均分子量 2000 のポリエチレングリコール 30 質量部を添加し、ブラベンダーミキサーを用いて 150℃、30 rpm にて混練した。次いで、この混合樹脂 100 質量部に対して親水性非晶質シリカ粒子（日本アエロジル社製の平均一次粒径が 12 nm であるアエロジル 200）を 40 質量部添加し、さらに混練した。こうして得られた組成物を 150℃ でフィルム化し、弾性率の温度特性を測定した。

【0057】

比較例 7

実施例 5 において、親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例 5 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0058】

比較例 8

実施例 5 において、親水性非晶質シリカ粒子の代わりに疎水性非晶質シリカ粒子（日本アエロジル社製の平均一次粒径が 12 nm であるアエロジル RX 200）を添加したことを除き、実施例 5 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0059】

以上の結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、親水性非晶質シリカ粒子を添加した場合（実施例 5）では高温での弾性率が改善されているが、疎水性非晶質シリカ粒子を添加した場合（比較例 8）では低温での弾性率が上昇しており、また高温での弾性率の低下も抑えられていない。

【0060】

実施例 6

実施例 1 において、重量平均分子量 200 のポリエチレングリコールを数平均分子量 1000 のポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテルに変えた以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0061】

実施例 7

実施例 1 において、重量平均分子量 200 のポリエチレングリコールをアセチ

ル化率50%以上のジグリセロールエステル（理研ビタミン製、リケマールPL-710）に変えた以外は実施例1と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0062】

比較例 9

実施例6において、親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例6と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0063】

比較例 10

実施例7において、親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例7と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0064】

以上の結果を図4に示す。ポリエチレングリコールの両末端をメチルエーテルで置換したポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテルと親水性非晶質シリカを添加した場合（実施例6）においても、柔軟性と耐熱性を付与できることが示された。また、ジグリコール誘導体の水酸基をアセチル処理したPL-710と親水性非晶質シリカを添加した場合においても（実施例7）、同様に柔軟性と耐熱性を付与できることが示された。

【0065】

実施例 8

実施例3において、重量平均分子量12万のポリ乳酸を重量平均分子量24万のポリエチレンサクシネート（（株）日本触媒製ルナーレSE-P1000）に変えた以外は実施例3と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【0066】

比較例 11

実施例8において用いた平均重量分子量24万のポリエチレンサクシネート（（株）日本触媒製ルナーレSE-P1000）単独をフィルム化し、弾性率を実施例1と同様に測定した。

【 0 0 6 7 】

比較例 1 2

実施例 8 において親水性非晶質シリカ粒子を添加しないことを除き、実施例 8 と同様にして組成物を調製し、フィルム化し、弾性率を測定した。

【 0 0 6 8 】

以上の結果を図 5 に示す。ポリ乳酸に代えてポリエチレンサクシネートを用いた場合においても、ポリ乳酸を用いた場合と同様の結果が得られた。

【 0 0 6 9 】

以上の結果を以下の表 1 にまとめる。

【表1】

	樹脂組成		シリカ添加量		柔軟性	耐熱性
	脂肪族ポリエ ステル樹脂	可塑剤	200	RX200		
実施例1	PLA:100	PGE200:30	20		○	○
実施例2	PLA:100	PEG200:30	40		○	○
比較例1	PLA:100				×	△
比較例2	PLA:100		20		×	○
比較例3	PLA:100	PEG200:30			△	×
実施例3	PLA:100	PEG1000:30	20		○	○
実施例4	PLA:100	PEG1000:15	20		△	○
比較例4	PLA:100	PEG1000:30			△	×
比較例5	PLA:100	PEG1000:30	10		○	×
比較例6	PLA:100	PEG1000:15	10		○	×
実施例5	PLA:100	PEG2000:30	40		○	○
比較例7	PLA:100	PEG2000:30			○	×
比較例8	PLA:100	PEG2000:30		40	△	×
実施例6	PLA:100	PEGDME:30	20		○	○
実施例7	PLA:100	PL710:30	20		○	△
比較例9	PLA:100	PEGDME:30			○	×
比較例10	PLA:100	PL710:30			○	×
実施例8	PES:100	PEG1000:30	20		○	○
比較例11	PES:100				○	×
比較例12	PES:100	PEG1000:30			○	×

表1: 実験結果。PEGの後の数字は分子量を示す。その後に添加量を示す。シリカ添加量は、樹脂質量100に対する添加質量分率である。

PLA: ポリ乳酸、PES: ポリエチレンサクシネート

PEGDME: ポリ(エチレングリコール) ジメチルエーテル、Mn=1000

PL710: 理研ピタミン製リケマールPL-710

【0070】

なお、上記において、柔軟性は弾性率により評価し、○は温度20℃で 1×10^9 Pa以下であることを、△は温度範囲20℃から30℃において 1×10^9

Pa 以下になることを、×は 40℃で 1×10^9 Pa 以上であることを意味する。また、耐熱性も弾性率により評価し、○は温度 100℃で 1×10^6 Pa 以上であることを、△は温度範囲 90℃から 100℃において 1×10^6 Pa 以下になることを、×は 90℃で 1×10^6 Pa 以下であることを意味する。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル樹脂に可塑剤と親水性シリカを添加することにより、柔軟性を付与する共に耐熱性が向上した生分解性樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例及び比較例において調製した樹脂フィルムの弾性率の測定結果を示すグラフである。

【図 2】

本発明の実施例及び比較例において調製した樹脂フィルムの弾性率の測定結果を示すグラフである。

【図 3】

本発明の実施例及び比較例において調製した樹脂フィルムの弾性率の測定結果を示すグラフである。

【図 4】

本発明の実施例及び比較例において調製した樹脂フィルムの弾性率の測定結果を示すグラフである。

【図 5】

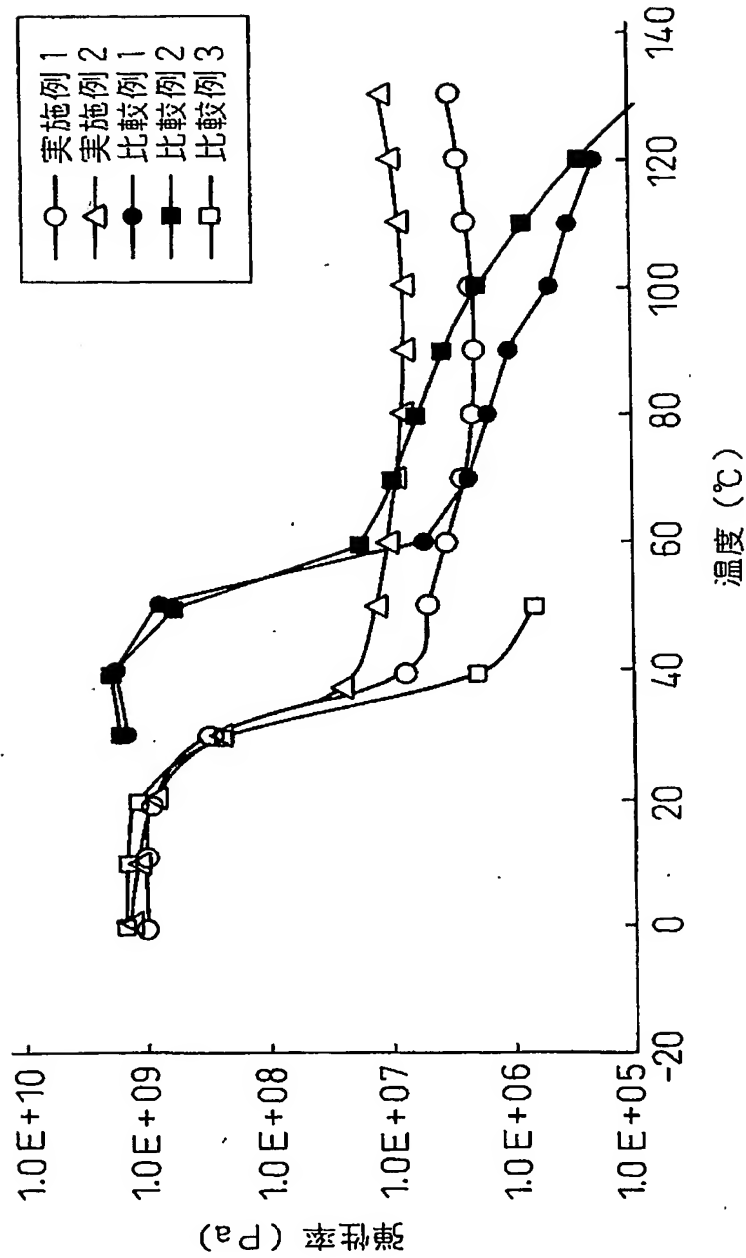
本発明の実施例及び比較例において調製した樹脂フィルムの弾性率の測定結果を示すグラフである。

【書類名】

図面

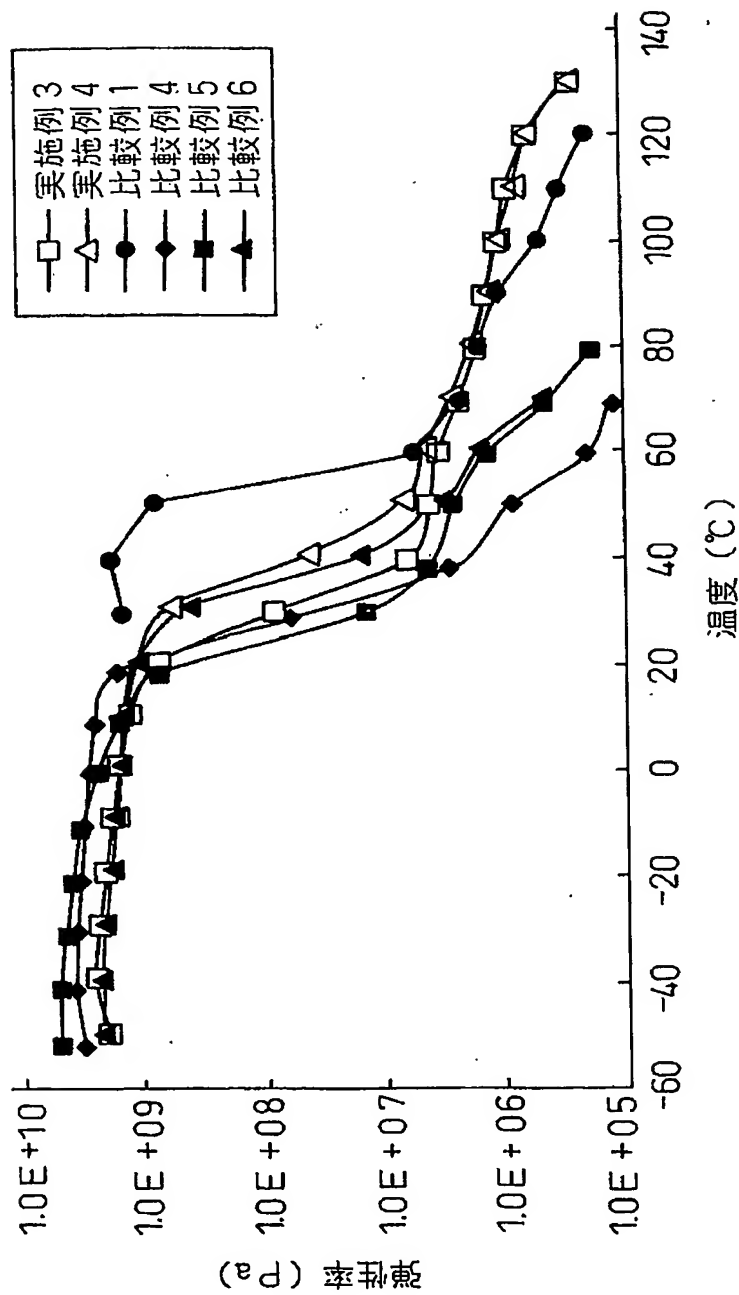
【図 1】

図 1



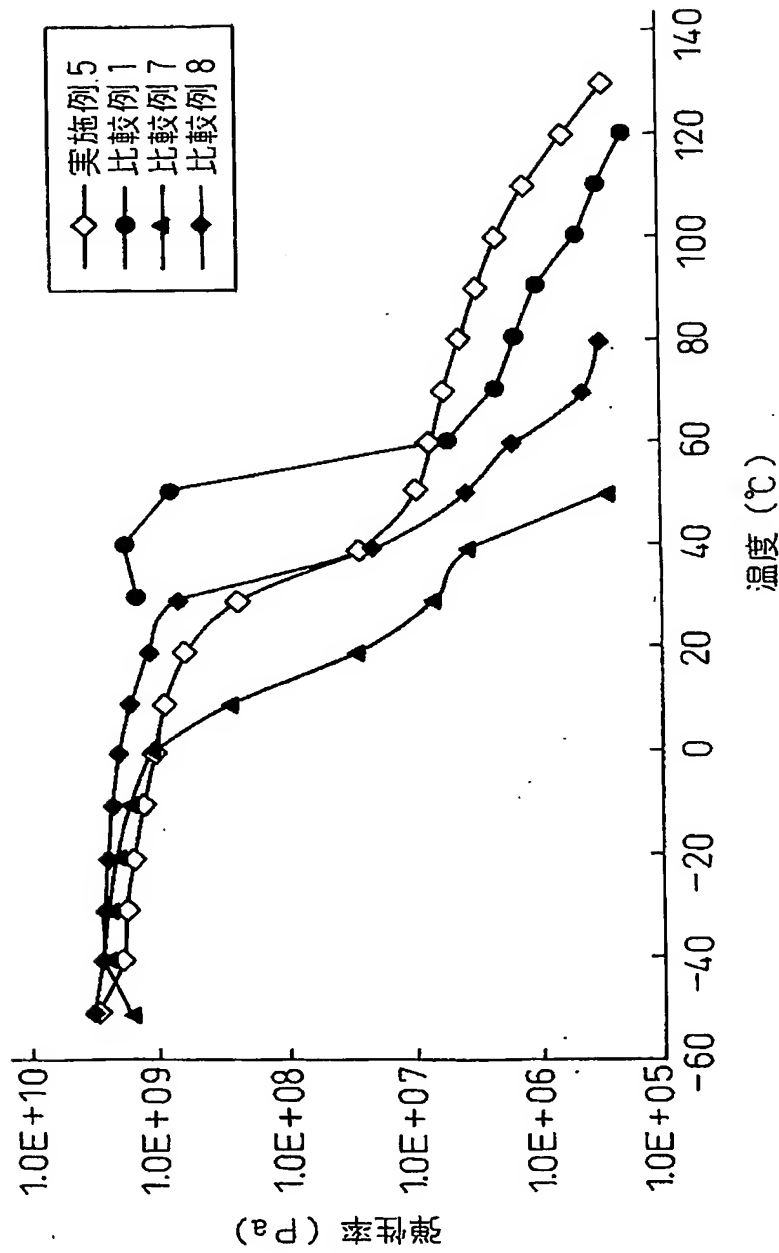
【図 2】

図 2



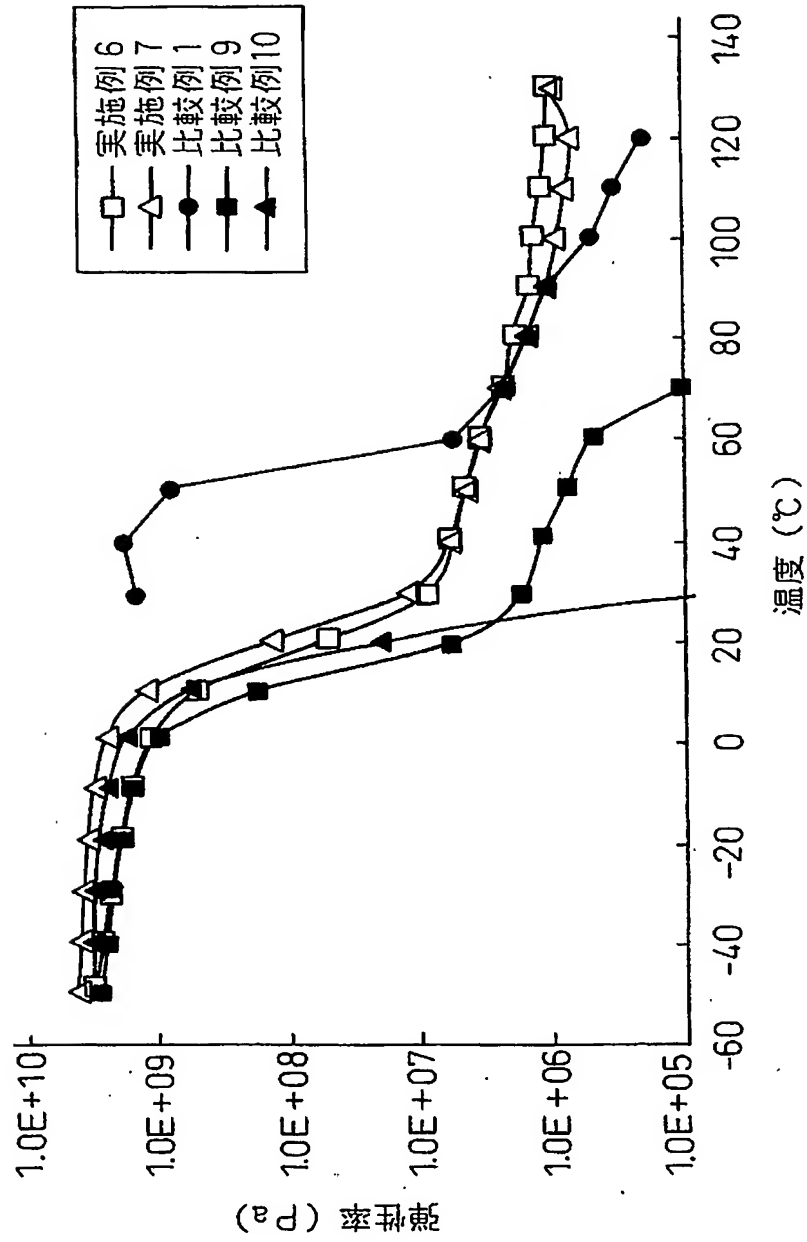
【図 3】

図 3



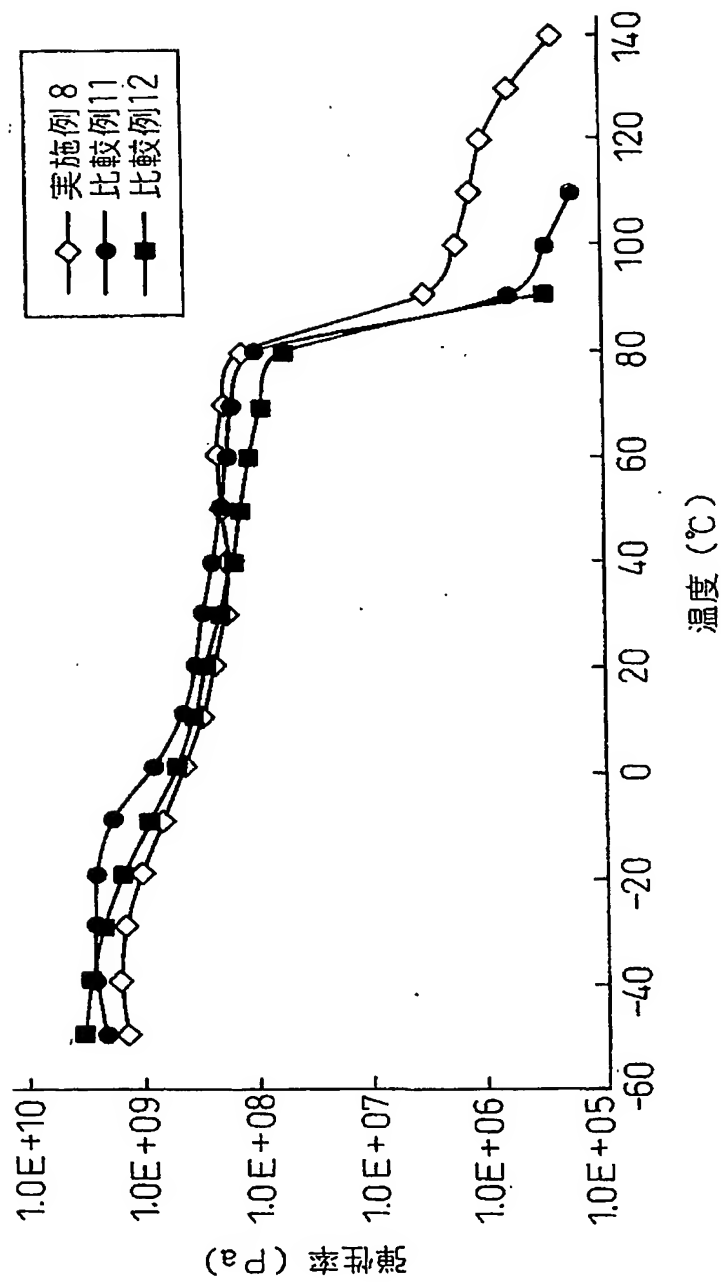
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脂肪族ポリエステル樹脂の柔軟性を向上させると共に、耐熱性も向上させる。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂に、可塑剤と、この脂肪族ポリエステル樹脂及び可塑剤の合計100質量部に対して10～100質量部の親水性シリカ粒子を添加する。

【選択図】 なし

特願 2002-362757

出願人履歴情報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日

1999年 4月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント
ポール, スリーエム センター

氏 名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.